

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-271727

(43)Date of publication of application : 18.10.1996

(51)Int.Cl.

G02B 5/20
G02F 1/1335

(21)Application number : 07-078684

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 04.04.1995

(72)Inventor : TAKAYANAGI TAKASHI
TAKEDA AKIHIKO
SHINOZAKI FUMIAKI

(54) BLACK MATRIX AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To secure the safety of process and to obtain a low cost black matrix having, high light shielding property, low reflectance and excellent suitability for a panel process by forming the black matrix, composed of the pattern of a photosensitive aq. resin containing a black pigment and a metal deposited on a physical development center by physical development, on a transparent substrate.

CONSTITUTION: The black matrix is formed on a color filter substrate used for the color display of a liquid crystal display. As the forming method, for example, the physical development center and the black pigment are previously added in the photosensitive aq. resin solution and the resin layer is formed on the transparent substrate. Succeedingly after a latent image is formed by pattern-exposing, the metal is deposited by pasting a donor sheet containing a metallic compound with a developer for the physical development to the resin layer to diffusion-transfer or dipping or applying an electroless plating solution containing the metallic compound and a reducing agent and the black matrix is formed by developing.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-271727

(43) 公開日 平成8年(1996)10月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/20	1 0 1		G 0 2 B 5/20	1 0 1
G 0 2 F 1/1335	5 0 5		G 0 2 F 1/1335	5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-78684

(22) 出願日 平成7年(1995)4月4日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 高柳 丘

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 竹田 明彦

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 篠崎 文明

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 ブラックマトリックス及びその形成方法

(57) 【要約】

【目的】 プロセス上の安全性を確保し、低コスト、高遮光性、低反射率でかつパネル化プロセスに対する適性に優れたカラーフィルター用ブラックマトリックス及びその形成方法を提供する。

【構成】 黒色顔料及び物理現像核上に物理現像により析出させた金属を含有する感光性水性樹脂のパターンからなるブラックマトリックスを透明基板上に形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に形成された、少なくとも1種の黑色顔料及び物理現像核上に物理現像により析出させた金属を含有する感光性水性樹脂のパターンからなることを特徴とするブラックマトリックス。

【請求項2】 黑色顔料がカーボンブラックである請求項1に記載のブラックマトリックス。

【請求項3】 カーボンブラックの添加量が感光性水性樹脂に対して重量比で、0.01～1であることを特徴とする請求項1に記載のブラックマトリックス。

【請求項4】 透明基板上に物理現像核と黑色顔料を含有する感光性水性樹脂層を形成後、露光、現像処理によりパターンニングし、無電解めっきで金属を析出させるか金属化合物を含有するドナーシートを金属析出用現像液を介して接触させ金属を析出させることを特徴とするブラックマトリックスの形成方法。

【請求項5】 透明基板上に黑色顔料を含有する感光性水性樹脂層を形成後、物理現像核水溶液に接触させ物理現像核を感光性水性樹脂層に吸着、洗浄後、露光、現像処理によりパターンニングし、無電解めっきで金属を析出させるか金属化合物を含有するドナーシートを金属析出用現像液を介して接触させ金属を析出させることを特徴とするブラックマトリックスの形成方法。

【請求項6】 透明基板上に黑色顔料と物理現像核を含有する感光性水性樹脂層を形成し、露光後に無電解めっきで金属を析出させるか金属化合物を含有するドナーシートを金属析出用現像液を介して接触させ金属を析出させた後、感光性水性樹脂層を現像処理することを特徴とするブラックマトリックスの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は液晶ディスプレイ等のカラー表示に用いられるカラーフィルターを形成するブラックマトリックス及びその形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 液晶カラーディスプレイの高画質、高コントラスト表示のため、カラーフィルタの3色の画素間には遮光性に優れるブラックマトリックスの形成が必要となる。特に薄膜トランジスターを用いたアクティブマトリックス駆動方式の液晶カラーディスプレイにおいては、薄膜トランジスターの光による電流リークに伴う画質の低下を防ぐためにも高遮光性が要求される。

【0003】 一般的にはこのブラックマトリックスにはスパッタリング等で蒸着したクロムをフォトリソグラフィ法でパターンニングしたものが良く用いられている。このクロムを用いた方法では薄膜のため高精度でかつ高遮光性のブラックマトリックスが得られるが、クロムのスパッタリング等の真空成膜プロセスが必要のため高コストになる、あるいはクロムのエッチングが必要となるた

め、このエッチング廃液が安全上問題となる。

【0004】 このようなクロムを用いないブラックマトリックスの製法として、黑色の顔料（カーボンブラック等）や染料をレジスト中に分散し、フォトリソグラフィ法により形成する方法がある。しかしながら、この方法ではクロムを用いた場合に比べ低コストでより安全性が高いプロセスにはなるが、黑色の染料ないしは顔料を含むレジストのため、十分な解像度が得られない。また、ブラックマトリックス画素が厚い場合（約1 μ m位）、レジスト法等で他の画素を形成するとブラックマトリックス画素と重なる部分できて、その部分が段差になる。このような場合最終的な液晶パネルにセルギャップムラが発生することになり、色ムラ等の表示不良が発生する。このためブラックマトリックス画素の膜厚はより薄く、約0.7 μ mないしはそれ以下が望まれるが、この製法では十分な遮光性を得るのも困難である。

【0005】 特開平6-751110等に関示されている無電解メッキを用いた方法では、金属を析出させるため、0.7 μ m以下でも充分高い遮光性を有するブラックマトリックスを得ることが出来る。しかし、薄くなると反射率が高くなり、パネル面が光ってコントラストが低下するというデメリットが生じる。

【0006】 特開平4-32802に記載の銀塩の還元を用いた方法では、基板上にハロゲン化銀乳剤を塗布し、マスク露光後光が照射されたブラックマトリックス部分に現像、定着により銀を還元析出させる。比較的低コストであるが、乳剤層がブラックマトリックス以外の部分にも残るため、パネル化に伴う熱処理工程で着色が生じたり、透明電極形成後しわやクラックが生じ易い。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、プロセス上の安全性を確保し、低コスト、高遮光性、低反射率でかつパネル化プロセスに対する適性に優れたカラーフィルター用ブラックマトリックス及びその形成方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明では、黑色顔料及び物理現像核上に物理現像により析出させた金属を含有する感光性水性樹脂のパターンからなるブラックマトリックスを透明基板上に形成することにより、薄膜、高遮光性、低反射率のブラックマトリックスを低コストで作成するという課題を解決した。なお、本発明において、「黑色顔料」には、黑色の染料及び染料を混合して実質的に黑色とした系も含む。以下に、本発明を詳細に説明する。

【0009】 本発明において、ブラックマトリックスは、液晶ディスプレイのカラー表示のために使用されるカラーフィルター基板に形成される。具体的には透明基板の赤画素、緑画素、青画素の隙間にブラックマトリックス画素が形成され、色画素間からの光漏れを防止

し、高コントラスト表示を可能とする。

【0010】本発明において、ブラックマトリックスの形成には以下のような種々の方法を用いることが出来る。

【0011】第1の方法は、物理現像核と黒色顔料を感光性水性樹脂溶液にあらかじめ含有させておき、この樹脂層を透明基板上に形成するものである。引き続きパターン露光により潜像を形成後、物理現像用の現像液を介して金属化合物を含有するドナーシートを樹脂層に貼り合わせ拡散転写により金属を析出させる、あるいは金属化合物と還元剤を含有する無電解めっき液でディップ処理あるいは無電解めっき液を塗布し金属を析出させ、現像処理により、ブラックマトリックスを形成させる。あるいは、感光性水性樹脂層を露光の後現像処理を行ってから金属を析出させても良い（これをA法とする）。

【0012】第2の方法は、透明基板上に、黒色顔料含有する感光性水性樹脂層を形成後、物理現像核を吸着保持させ、この後の工程は前記A法と同様に行うものである（これをB法とする）。

【0013】いずれの方法においても、樹脂層を形成するには、透明基板上に樹脂等を含む溶液を直接塗布乾燥することができるが、仮支持体上に塗布形成した樹脂層を透明基板上に転写して形成することもできる。

【0014】透明基板としては、ソーダライムガラスやほうけい酸ガラス等のガラス類あるいはプラスチック類を用いることが出来る。

【0015】感光性水性樹脂としてはネガ型を用いることが出来る。ネガ型の場合、感光性を付与する一つの方法は、アクリル基やメタアクリル基のような不飽和基を有する化合物と光重合開始剤を水性樹脂と混合させるものであり、これは露光部が硬化し、現像によりパターン状に透明基板上に残るものである。不飽和基を有する化合物としては、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコール#230メタクリレート、メトキシポリエチレングリコール#400アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートのような単官能性のモノマーやトリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200ジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレートのような2官能性モノマー、あるいはトリメチロールプロパントリアクリレートのような3官能性モノマー、あるいはペンタエリスリトールトリアクリレートのような4官能性モノマー、あるいはジペンタエリスリトールヘキサアクリレートのような6官能性モノマーが挙げられる。

【0016】構造中に水溶性の官能基を含有する水溶性オリゴマー等も使用することが出来る。この例としては以下のような化合物が挙げられる。特開平4-211413記載のジオールとカルボキシ基含有ジオールとイ

ソシアネートの反応物とヒドロキシ基含有の（メタ）アクリレートの反応物のようなポリウレタンアクリレート系オリゴマー。特開平3-168209記載のジオールとスルホン酸含有ジカルボン酸のポリエステルジオールとイソシアネートの反応物とヒドロキシ基含有の（メタ）アクリレートの反応物のようなポリウレタンアクリレート系オリゴマー。特開平5-140251記載のエポキシ（メタ）アクリレートと多塩基酸無水物の反応物のようなエポキシアクリレート系オリゴマー。特開平特開昭63-205649記載の無水マレイン酸と不飽和基含有の共重合体とヒドロキシ基含有の（メタ）アクリレートの反応物。

【0017】以上の化合物は単独で用いても良いし、混合して用いることもできる。

【0018】更に、以下に記すような水溶性樹脂を混合しても良い。ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アミド、ポリビニルピロリドン、水溶性アルキッド、ポリビニルエーテル、ポリマレイン酸共重合体、ポリエチレンイミン、あるいはゼラチン、カゼインのような動物性タンパク質、アラビアゴムのような植物粘質物、デキストリンのようなデンプン質、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースのようなセルロース類。

【0019】光重合開始剤としては、ベンゾフェノン系、ベンジル系、ベンゾイン系、ベンゾインエチルエーテル系、ベンゾイルパーオキシド系、アゾビスイソブチロニトリル系等、一般にアクリレートないしはメタクリレートモノマーの光重合開始に用いられる化合物を使用できる。具体的にはE. Merck社製のダロキュア2959、日本化薬社製のカヤキュアABQ、BTC、QTX等が挙げられる。

【0020】このような不飽和化合物と光重合開始剤を用いる代わりに、ジアゾ化合物やアジド化合物を水性樹脂と混合し、感光性を有する水性樹脂を調整することも出来る。

【0021】感光性を付与するもう一つの方法は、感光性基を水性樹脂に直接結合させるもので、例えばスチルバゾール基で変性したポリビニルアルコール、ケイ皮酸を縮合して形成したケイ皮酸変性のポリビニルアルコール等が挙げられる。

【0022】前者の感光性水性樹脂として東洋合成工業社製のSPP-H13、SPP-M20、SPP-S-10等が挙げられる。

【0023】このような感光性水性樹脂は単独で用いることも可能であるが、粘度調製、露光現像適性の調製のため、その他の水性樹脂を添加することも可能である。このような水性樹脂としてはポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ゼラチン等が挙げられるが、勿論これらに限定されるわけではない。

【0024】A法においては、この感光性水性樹脂は黒色顔料と物理現像核とを含有しており、ここではその調整について説明する。

【0025】物理現像核としてパラジウムを用いる場合、水に溶解した塩化パラジウム等のパラジウム化合物をポリビニルピロリドンのような保護コロイドの存在下水素化ほう素ナトリウム等の還元剤で還元し、更に前記感光性水性樹脂を加えて物理現像核を含有する感光性水性樹脂溶液を得ることが出来る。一般的には還元されて物理現像核となる金属化合物、この場合塩化パラジウムの添加量としては感光性水性樹脂に対し重量比で0.0001~0.4の範囲で用いることが出来る（より好ましくは0.001~0.2の範囲である）。0.0001より少ないと物理現像が不十分になり、所望のブラックマトリックスの濃度が得られなくなる。一般的にはパッシブ型液晶ディスプレイに用いられるSTN方式等では光学濃度が約2~2.8程度あれば品質を大きく損なうことなく表示出来る遮光性のレベルが得られる。

【0026】一方アクティブ型液晶ディスプレイに用いられるTFT方式等ではより高コントラストが要求されてくるため、光学濃度としては3以上確保することが望ましい。本発明では少なくとも光学濃度2を越えるためには感光性水性樹脂に対する塩化パラジウムの重量比を0.001以上にすることで達成出来る。

【0027】逆に0.4より多いと物理現像核形成時に核の凝集が生じ易くなり、水性樹脂水溶液が不安定となり実質的に製造に適しくなる。

【0028】物理現像核としてはパラジウムの他に金、白金、銀、パラジウム/スズ合金、銅、鉄、ロジウム、アルミニウム等の金属類を用いることが出来る。また、銀、亜鉛、クロム、ガリウム、鉄、カドミウム、コバルト、ニッケル、マンガン、鉛、アンチモン、ビスマス、ヒ素、銅、ロジウム、パラジウム、白金、ランタン、チタン等を含む金属の硫化物、セレン化合物、テルル化合物、ポリ硫化物、ポリセレン化合物、等も用いることが出来る。この中で、パラジウム、銅、銀、パラジウム/スズ等の金属が安全性、低コストの点から好ましく用いられる。

【0029】保護コロイドとしてはポリビニルピロリドンの他にゼラチン、ポリビニルアルコール、あるいは界面活性剤等を用いる事が出来る。ゼラチンとしてはフタル化ゼラチン、マレイン化ゼラチン等のアシル化ゼラチン、アクリル酸、メタアクリル酸もしくはアミド等をゼラチンにグラフト化させたグラフト化ゼラチン等のゼラチン誘導体が挙げられる。ポリビニルアルコールとしては市販されている鹼化度70%以上一般的なもの、例えばクラレ社製のPVA110のような鹼化度が約90%以上の高鹼化度タイプ、PVA217のような鹼化度が約88%位のもの、あるいは約80%以下の低鹼化度のものを用いることが出来る。更にクラレ社製のKL31

8、118のようなカルボン酸変性のポリビニルアルコール、R1130のようなシリカ変性のポリビニルアルコール、C318のようなカチオン変性のポリビニルアルコール、MP103のような末端アルキル基変性のポリビニルアルコール、M115のような末端チオール変性のポリビニルアルコール等も用いることが出来る。

【0030】保護コロイドは還元前の塩化パラジウム等の金属化合物に対し、重量比で0.001~10000の範囲で用いることが出来る。重量比が0.001より小さいと還元反応で生じる金属が凝集してしまい、重量比が10000より大きいと析出する金属の保護コロイド中の濃度が低くなり、最終的に物理現像処理後のブラックマトリックスとしての濃度が十分に得られなくなる。より好ましくは0.01~2000の範囲である。

【0031】界面活性剤としてはポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等を用いることが出来る。

【0032】還元剤としては水素化ほう素ナトリウム等の水素化ほう素化合物の他に、次亜リン酸ナトリウム、ジアミンボラン、ハイドロキノンや2-クロロハイドロキノン等のハイドロキノン誘導体、1,4-ジヒドロキシナフタレンのようなナフタレン誘導体、p-オキシエチルアミノフェノール等のアミノフェノール誘導体、o-ジヒドロキシキノリン、6-ヒドロキシ-2,4,5-トリアミノピリミジン、3-アミノ-4-オキソ-2-イミノテトラヒドロチオフェン等の複素環化合物、アシルアミノヒドロキシチアゾール等のチアゾール誘導体、1-フェニル-3-ピラゾリドン等のピラゾリドン誘導体、4-アミノ-5-ピラゾロン-3-カルボキシル等のピラゾロン誘導体等を用いることが出来る。

【0033】黒色顔料としてはカーボンブラック、黒色酸化鉄や黒色酸化ニッケル等の金属酸化物、あるいは染料を用いることが出来る。カーボンブラックとしては、御国色素社製の分散品PSM962等の市販品を用いることが出来るし、また粉体を純水等に分散したものを用いても良い。

【0034】染料の場合は、数種の色相のものを混合して、黒色に近い色相として用いることが出来る。これらの染料は共立出版社刊の共立全書、顔料及び絵具（桑原利秀、安藤 徳夫共著）や誠文堂新光社刊の最新顔料便覧（日本顔料技術協会編）等に記載の染料を適宜用いることが出来る。

【0035】勿論上記黒色顔料を2種以上組み合わせて用いることが出来る。

【0036】これらの黒色顔料の添加量は感光性水性樹脂に対し、重量比で0.01~1の範囲が望ましい。重量比が0.01より小さいと、添加効果は無く反射率が高いままになる。一方重量比が1より大きいと感光性樹脂層の膜質が弱くなり、透明基板との密着不良を起こし易くなる。

【0037】更にマツト剤を添加することも出来る。黒色顔料に加えてマツト剤の添加は反射率を一層低下させるのに有効である。但し、通常のマツト剤は無色であるため、添加量が増えるに従い光学濃度の低下を招くので、添加量は感光性水性樹脂に対して重量比で0.01から1.0の範囲が望ましい。

【0038】無機のマツト剤としてはコロイダルシリカ、酸化亜鉛等を用いることが出来る。コロイダルシリカとして日産化学工業株式会社製の水分散品であるスノーテックスO、20、S、20L、OL等の市販品、酸化亜鉛としては本荘ケミカル(株)社製の微粒子亜鉛華、酸化チタンとしては石原産業社製のタイペークR680等が挙げられる。

【0039】有機のマツト剤としてはポリスチレン、ないしはポリメチルメタクリレートあるいはポリブチルアクリレート等のポリマーを主成分とした微粒子を用いることが出来る。例としては水に分散された日本ペイント社製のマイクロジェルE1001、E1002等、あるいは綜研化学(株)社製のMP1451等が挙げられる。また、ポリオレフィン系微粒子として、三井石油化学工業(株)社製の水分散品であるケミパールS100等が挙げられる。

【0040】マツト剤のサイズは0.005~0.3 μ mの範囲が望ましく、0.005 μ mより小さいとでは反射率低下の効果は無く、また0.3 μ mより大きくなると感光性樹脂層の膜質が弱くなり、透明基板との密着不良を起こし易くなる。上記マツト剤は単独で用いることも出来るが、粒径の異なるものあるいは種類の異なるものを2種類以上混合して用いても良い。上記のマツト剤は市販の水分散液を用いても良いし、粉体を水に分散して用いることもできる。

【0041】感光性水性樹脂水溶液には均一なはじきの塗布を行うため、界面活性剤やメタノール等のアルコール類を添加しても良い。

【0042】次に、このような黒色顔料と物理現像核を含有する感光性水性樹脂層を形成後、ブラックマトリックスに相当するパターンが残る様に水銀灯等を用いた露光機で露光し、感光性水性樹脂に潜像を形成する。この上に、物理現像用の現像液を介して金属塩等の金属化合物を含有するドナーシートを貼り合わせ、前記潜像を有する感光性水性樹脂層に金属を析出させる。金属を析出させた後、水洗し乾燥する。

【0043】物理現像に用いる金属化合物としては、銀を析出させる場合には塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀等のハロゲン化銀を含有する銀塩乳剤をポリエチレンテレフタレート等のベース上に塗布形成したドナーシートを使用することが出来る。このようなドナーシートとしては例えば、富士写真フィルム(株)社製の富士Q-ARTシステムの撮影用ネガフィルムQNF-100等を用いることが出来る。銅を析出させる場合は硫酸銅等の銅塩、

ニッケルを析出させる場合には塩化ニッケル、硫酸ニッケル等のニッケル塩を含有するドナーシートを用いれば良い。

【0044】物理現像用の現像液としては前述の金属化合物を還元可能な還元剤を含有するものであり、還元剤としてはホルマリン、次亜りん酸ナトリウム塩、次亜りん酸、N-ジメチルアミンボラン、ヒドラジン、水素化ほう素ナトリウム等が挙げられる。

【0045】更に、pH調整剤やpH緩衝液、安定剤、金属イオンの安定化のための錯化剤等も必要に応じ添加される。

【0046】感光性水性樹脂層の現像液としては、水ないしは炭酸ソーダ等を主成分とする弱アルカリ現像液、あるいはトリエタノールアミンを主成分とする弱アルカリ現像液、あるいは水酸化カリウム等の強アルカリを用いれば良い。またこれらを組み合わせて用いることも出来る。更に現像性を改良する目的でベンジルアルコール等の溶剤を添加したり、pHを変更しても差し支えない。

【0047】現像温度は20℃~50℃の範囲が望ましい。温度が低いと現像残りが生じ易いためきれいなパターン形成が出来ず、温度が高すぎるとサイドエッチが起き易くやはりきれいなパターン形成が出来ない。現像時にはブラシ洗浄、スプレー現像あるいはパドル現像等の処理を行っても良い。

【0048】ブラックマトリックスが形成された後、120℃~260℃の範囲で加熱処理を行っても良い。加熱処理時間は10~140分程度の範囲で行えば良い。

【0049】以上の金属析出方法とは別に、無電解めっきとして知られる方法を用いることが出来る。無電解めっき可能な金属としては銅、ニッケル、コバルト、銀、パラジウム、白金、あるいはニッケル/リン合金等のような合金等種々あり、そのめっき液については、例えば(株)総合技術センター社刊の最新無電解めっき技術のP43~45、あるいは積書店刊のNPシリーズ無電解めっき(神部徳蔵著)に詳細に記述されている。その多くは市販されており、例えば銅の場合はメルテックス株式会社製エンプレートCU406、704、ニッケルの場合はメルプレートNI-865等を用いることが出来る。

【0050】具体的には露光により潜像を形成した感光性水性樹脂層を上記無電解めっき液に接触、金属を析出させれば良い。このあと、同様にして現像処理を行いブラックマトリックスの形成が可能である。

【0051】これまで記述したブラックマトリックス形成プロセスの代わりに、感光性水性樹脂層を露光、現像処理後金属を析出させる方法も適用可能である。

【0052】次にB法について説明する。黒色顔料のみを含有する感光性水性樹脂層を透明基板上に形成した後、物理現像核水溶液に接触させ物理現像核を前記黒色

顔料を含有する感光性水性樹脂層に吸着させる。更にパターン露光により潜像を形成し、物理現像用の現像液を介して金属化合物を含有するドナーシートを貼り合わせ金属を析出させた後、現像処理により不要な金属析出部分を除去することによりブラックマトリックスを形成するものである。

【0053】黒色顔料を含有する感光性水性樹脂水溶液は前記A法で記したもの（物理現像核を予め含有していないこと以外は共通）を用いることが出来、感光性水性樹脂水溶液には均一なはじきのない塗布を行うため、界面活性剤やメタノール等のアルコール類を添加しても良い。

【0054】次に物理現像核を含有する物理現像核水溶液をディップコート、スピンコート、スプレイコートあるいはロールコート等により水性樹脂層に接触させ、物理現像核を感光性水性樹脂層に吸着させる。物理現像核としてはパラジウム、銀、銅、白金、金等の金属や塩化パラジウム、硫化ニッケルのような金属化合物を用いることが出来、物理現像核水溶液はこれらの金属、金属化合物のコロイド水溶液、もしくは水溶液である。

【0055】パラジウムの場合、保護コロイドとして錫イオンを使用したパラジウムコロイド水溶液が主に銅等の無電解メッキ触媒用に市販されており、これらをそのままもしくは純水で希釈して用いることも出来る（例、メルテックス社製エンブレートアクチベータ444）。

【0056】物理現像核水溶液を接触させる前にアルカリ性、酸性水溶液等で前処理しても良く、更に前述のようなパラジウム／錫系の保護コロイドの場合は、錫イオンの除去のため酸性水溶液等（例、メルテックス社製エンブレートPA491等）での処理を行う方が望ましい。

【0057】このようにして透明基板上に黒色顔料を含有する感光性水性樹脂層を形成した後、物理現像核を吸着させ、水銀灯等を用いた露光機でパターン露光を行い、潜像を形成する。以下、A法と同様にして金属の析出、現像処理、水洗、乾燥、加熱処理等を行い透明基板上にブラックマトリックスを形成することが出来る。

【0058】B法では、あらかじめパターン露光により潜像を形成した後、物理現像核水溶液で処理することも可能である。

【0059】以下に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0060】

【実施例】

実施例1

ここではA法によるブラックマトリックス層の形成方法について説明する。まず物理現像核を含有する感光性水性樹脂溶液を下記のようにして調液した。

（物理現像核を含有する水性樹脂溶液の調整）塩化パラ

ジウム0.01gと市販の0.5N塩酸0.2gを14.7gの純水中で約40℃に加熱攪拌し、塩化パラジウムを溶解させた。次にポリビニルアルコールPVA110（株式会社クラレ社製）0.02gを純水14.3gに溶解した保護コロイド水溶液に25℃にて前記塩化パラジウム水溶液とL-アスコルビン酸0.014gを15.6gの純水に溶解した還元剤溶液30分かけて添加した。1時間室温攪拌後、ポリビニルアルコールKL318（日本合成化学社製）の9.01%溶液を12.5g、及びスチルバゾール変性のPVAであるSPPM20（東洋合成工業製）9.36gを攪拌しながら室温で添加した。pHを1Nの水酸化ナトリウム水溶液で6に調整した。

【0061】この物理現像核を含有する水溶液46.5gにマット剤として日本ペイント株式会社製のニッペマイクロジェルE1001（固形分濃度28.9%）2.39gとキャボット社製のカーボンブラックであるリーガル400の水分散液（固形分濃度37.2%）0.618gを純水28.5gと混合した水溶液を攪拌しつつ滴下し、黒色顔料とマット剤と物理現像核としてパラジウムを含有する感光性水性樹脂水溶液を作成した。なおカーボンブラック分散液はリーガル400に対し分散剤としてジョンソンポリマー社製のジョンクリル62を固形分で1/10の比率になるように加え、アイガー社製のミニモーターミルM50で30分分散したものである。

【0062】この感光性水性樹脂溶液を1.1mm厚のコーニング社製のほうけい酸ガラスである7059ガラスを100mm角にカットし、フルウチ化学社製セミクリーン23を用い超音波洗浄したものに、スピンコーターで約0.49μmの膜厚に塗布した。

【0063】次に線幅が20μmのマスク（ブラックマトリックスになる部分が20μmの線幅で透光するもの）を介してオーク社製露光装置UV330を用い10mJ/cm²の条件で露光した。次に1%のトリエタノールアミン水溶液を用い、35℃において90秒シャワー現像を行った。このあと富士写真フィルム社製富士カラーアートの現像剤CA-1を10倍量の純水で希釈した現像液を用い水洗、乾燥後、前記ガラス板上に物理現像用の現像液として、富士写真フィルム社製Q-ARTシステムのアクチベーターQA-1を均一に濡らし、この上に銀塩乳剤を塗布したドナーフィルムとしてQ-ARTシステムの撮影用ネガフィルムQNF-100を貼り合わせた。このままの状態では1分間放置し、ドナーフィルムを剥離しガラス基板を純水で洗浄した。

【0064】塗布層の膜厚は0.59μmであり、光学濃度をマクベスで測定したところ3.28であった。

【0065】ガラス面側の反射率は日立製作所社製分光光度計U3410で測定したところ555nmで6.8%とクロムの約55%より大幅に低くなっていることが

分かった。

【0066】更に、フジハントエレクトロニクステクノロジー社のカラーフィルター用顔料分散液を用い前記ブラックマトリックス形成済みの基板上にB、G、R3色のカラーフィルター画素(約 $1.9\mu\text{m}$ 厚)を形成し、更にこの上に 200°C の加熱条件下スパッタリング法による透明電極(ITO)を形成した。このとき、しわクラック等の外観上の問題は生じなかった。また特に着色による大きな透過率低下等の現象は認められなかった。

【0067】実施例2

ここではA法に関して、金属析出を無電解めっきで行った結果を説明する。コーニング社製の7059上に実施例1と同様にしてパターン状の感光性水性樹脂層を形成した。このガラス基板をpH6の下記無電解ニッケル浴で 40°C で膜厚が $0.5\mu\text{m}$ になるように処理した。

(無電解ニッケル浴)

・硫酸ニッケル	20 g
・クエン酸ナトリウム	12 g
・次亜リン酸ナトリウム	10 g
・酢酸ナトリウム	7 g
・塩化アンモニウム	2.5 g
・純水	450 g

【0068】処理後水洗、乾燥させてから光学濃度を測定したところ3.4であった。更に 550nm の反射率はガラス面側で約6.9%と低い値を示した。

【0069】また実施例1と同様にカラーフィルタを形成し、透明電極を製膜したが外観上や着色の問題は生じなかった。

【0070】実施例3

ここではB法によるブラックマトリックス基板の作成方法について説明する。まず感光性水性樹脂溶液を以下の方法で調液した。ポリビニルアルコールゴーセファイマーZ200(日本合成化学社製)の9.01%溶液を12.54g、及びスチルバゾール変性のPVAであるSPPM20(東洋合成工業製)9.36g、日本ペイント株式会社製のマイクロジェルE1001(固形分濃度28.9%)を2.39g、キャボット社製のカーボンブラックであるリーガル400をダイノミルで30分散した分散液(固形分濃度37.2%)を0.18g及び純水75g、メタノール0.1gを混合した感光性水性樹脂溶液を実施例1と同様に洗浄、裁断した7059ガラス上へ $0.39\mu\text{m}$ の膜厚になるようにスピコートで塗布し、 100°C 10分で乾燥した。

【0071】次にメルテックス社製のプレディップ液エンプレートPC236溶液で3分間浸漬処理した後水洗し、やはりメルテックス社製のパラジウム触媒付与液であるエンプレートアクチベーター444溶液で6分間浸漬処理をした。水洗後メルテックス社製の密着増強液エンプレートPA491で10分間浸漬処理後水洗した。感光性水性樹脂層が薄く褐色に着色し、パラジウムが吸

着されたことが確認出来た。このガラス基板を乾燥後、実施例1と同様にしてブラックマトリックスを得た。金属銀析出後の膜厚は $0.46\mu\text{m}$ で光学濃度は3.35であり、 550nm におけるガラス面側の反射率は7.9%であった。

【0072】また実施例1と同様にカラーフィルタを形成し、透明電極を製膜したが外観上や着色の問題は生じなかった。

【0073】実施例4

10 ここではA法で、露光の後金属を析出させ、現像処理を行った結果について説明する。まず感光性水性樹脂層の形成は実施例2と同様にして行った。但し塗布後の乾燥は 90°C 10分で行った。次に、線幅が $20\mu\text{m}$ のマスク(ブラックマトリックスになる部分が $20\mu\text{m}$ の線幅で透光するもの)を介してオーク社製露光装置UV330を用い $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件で露光し、潜像を形成した。

20 【0074】このガラス板上に物理現像用の現像液として、富士写真フィルム社製Q-ARTシステムのアクチベーターQA-1を均一に濡らし、この上に銀塩乳剤を塗布したドナーフィルムとしてQ-ARTシステムの撮影用ネガフィルムQNF-100を貼り合わせた。このままの状態1分間放置し、ドナーフィルムを剥離しガラス基板を純水で洗浄した。

30 【0075】次に1%のトリエタノールアミン水溶液を用い、 35°C において90秒シャワー現像を行った。このあと富士写真フィルム社製富士カラーアートの現像剤CA-1を10倍量の純水で希釈した現像液を用い水洗、乾燥しブラックマトリックスを得た。膜厚は $0.43\mu\text{m}$ で光学濃度は3.21で、ガラス面側の反射率は 550nm で8.5%であった。

40 【0076】また実施例1と同様にカラーフィルタを形成し、透明電極を製膜したが外観上や着色の問題は生じなかった。

【0077】比較例1

実施例1の物理現像核としてパラジウムを含有する水溶液(pH6、46.55g)にポリビニルアルコールKL318(日本合成化学社製)の9.01%溶液を12.5g、及びスチルバゾール変性のPVAであるSPPM20(東洋合成工業製)9.36gを攪拌しながら室温で添加した。更に純水31.6gを攪拌しつつ添加した。

【0078】以下実施例1と同様にブラックマトリックスを形成したところ、膜厚が $0.38\mu\text{m}$ で光学濃度は3.13であった。またガラス面側の反射率は 550nm で13.4%とクロムに比べれば低い、10%を越えており、カラーフィルターを作成した時に、コントラスト低下の原因になることが判った。

【0079】

50 【発明の効果】本発明においては、遮光性に優れ、膜厚

が薄くても反射率が低く抑えられ、カラーフィルターを作成した場合に、高コントラスト表示が可能となるブラックマトリックス画素が簡便な工程で得られる。更に、感光性水性樹脂がブラックマトリックスの部分には存在

しないので、パネル化プロセスで着色が生じたり透明電極形成に伴うしわやクラック等の問題が発生しにくくなるという利点を有している。